

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
26. April 2001 (26.04.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/28755 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: B29C 49/24

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/09826

(22) Internationales Anmeldedatum:  
9. Oktober 2000 (09.10.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
199 49 898.9 15. Oktober 1999 (15.10.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): TRESPAPHAN GMBH [DE/DE]; Bergstrasse,  
66539 Neunkirchen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WIENERS, Gerhard  
[DE/DE]; Kaiser-Sigmund-Str. 34, 60320 Frankfurt (DE).  
TEWS, Wilfried [DE/DE]; Goethestrasse 8, 66894 Bech-  
hofen (DE).

(74) Anwälte: LUDERSCHMIDT, Wolfgang usw.; John-F.-  
Kennedy-Str. 4, 65189 Wiesbaden (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,  
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,  
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eura-  
sisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,  
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent  
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE,  
SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: LABEL MADE OF POLYOLEFIN FILM

(54) Bezeichnung: ETIKETT AUS POLYOLEFINFOLIE

(57) Abstract: The invention relates to the use of a multi-layer polypropylene film as an in-mold label used in a blow molding methods. According to the invention, the label film is laid inside the hollow mold of a blow molding machine, comprises an inner protective layer that faces the receptacle to be molded, and comprises an outer protective layer that is in contact with the hollow mold, whereby the inner protective layer has a roughness Rz of at least 3.5 µm.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft die Verwendung einer mehrschichtigen Polypropylenfolie als In-Mould-Etikett im Blasform-Verfahren, bei der die Etikettenfolie in die Hohlform einer Blasformmaschine eingelegt wird und dabei eine dem zu for-  
menden Behälter zugewandte innere Deckschicht aufweist und eine mit der Hohlform in Kontakt befindliche äusseren Deckschicht aufweist, wobei die innere Deckschicht eine Rauheit Rz von mind. 3.5 µm aufweist.

WO 01/28755 A1

## Etikett aus Polyolefinfolie

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung einer Polypropylenfolie als In-Mould-Etikett für das Blasformen.

Beim Blasformen eines Hohlkörpers wird ein Schlauch eines geeigneten Polymeren kontinuierlich oder diskontinuierlich extrudiert. Der Schlauch wird in eine mehrteilige  
10 Hohlform eingelegt, dabei am unteren Ende abgequetscht und zugleich am oberen Ende abgeschnitten. In die verbleibende obere Öffnung fährt eine Düse formschlüssig ein, durch die beim eigentlichen Blasvorgang Luft eingeblasen wird. Dabei wird die Schlauchblase aufgeblasen und formschlüssig an die Wandung der Hohlform angelegt. Danach wird die Form geöffnet, oben und unten überstehende  
15 Schlauchrest vom ausgeformten Hohlkörper entfernt und der Vorgang von neuem gestartet.

Die Etikettierung bei der Herstellung von Behältern mittels Blasformen ist im Stand der Technik bekannt und wird als In-Mould Etikettierung bezeichnet. Hierbei wird,  
20 meist von einem Roboter, ein Etikett so in die geöffnete Blasform eingelegt, daß die bedruckte Außenseite des Etiketts an der Formwand anliegt und die unbedruckte Innenseite dem zu formenden Hohlkörper zugewendet ist. Beim Zuführen der schlauchförmigen Schmelze und Ausformen des Hohlkörpers durch den Luftdruck schmiegt sich die noch plastische Oberfläche der Kunststoffmasse innig an das  
25 Etikett an und verbindet sich mit ihm zu einem etikettierten Behältnis.

Bei diesem Etikettierprozeß muß dafür gesorgt werden, daß das Etikett glatt und faltenfrei an der Formwand anliegt. Dies erfolgt entweder mittels Vakuum, das an feine Entlüftungsbohrungen in der Weise angelegt wird, daß die Bohrungen dabei  
30 vom Etikett weitgehend verschlossen werden, oder mittels elektrostatischer Kräfte zwischen dem elektrostatisch geladenen Etikett und der geerdeten Form.

Bei diesem Herstellprozeß wird das Etikett entweder, besonders bei einfachen Etikettenformen, in Rollenform zugeführt und an der Blasformmaschine zugeschnitten („Cut in place“) oder, bei komplexeren Etikettenumrissen, vorab und  
5 abseits der Blasformmaschine zugeschnitten, gestapelt und später an der Blasformmaschine vom Stapel vereinzelt (Cut & stack-Verfahren) und in die jeweilige Blasform eingelegt.

10 Folien aus thermoplastischen Kunststoffen werden in jüngster Zeit vermehrt zur Etikettierung von Behältnissen verwendet. Die Folien, die für eine derartige Verwendung geeignet sind, müssen ein ausgewähltes Eigenschaftsprofil aufweisen, um zu gewährleisten, daß sich Etikettenfolie und Formkörper glatt und blasenfrei aneinander schmiegen und sich miteinander verbinden. Hierfür wurden im Stand der Technik zum Teil technisch aufwendige Lösungen gefunden. So wird in einer  
15 Ausführungsform eine BOPP-Folie auf der Innenseite in einem Kreuzgitter-Raster mit einem Adhäsiv beschichtet. Es ist bekannt, daß eine solche Beschichtung mit erheblichen Unkosten verbunden ist.

Darüberhinaus erfordern die unterschiedlichen Druckverfahren und  
20 Etikettierungsprozesse unterschiedliche Folieneigenschaften, insbesondere verschiedene Eigenschaftsprofile. Dies bedeutet, daß sehr häufig nicht nur eine einzige gute Eigenschaft die Verwendung der Folie für den vorgesehenen Zweck ermöglicht. Vielmehr gewährleistet erst eine Vielzahl von Eigenschaften, die gleichzeitig an einer Folie realisiert werden müssen, die Verwendbarkeit für den  
25 vorgesehenen Zweck.

So wurde die Verwendung einer opaken Folie für die Blasform-In-Mould-Etikettierung vorgeschlagen, welche mindestens eine Basisschicht aufweist, die vakuoleninizierende Füllstoffe und Pigmente enthält und auf beiden Seiten dieser  
30 Basisschicht Deckschichten aufweist, wobei die Folie insgesamt eine Dicke von mindestens 85µm aufweist und die Basisschicht eine Kombination aus tertiärem aliphatischen Amin und Fettsäureamid enthält und beide Deckschichten

Antiblockmittel enthalten und die Dichte der Folie in einem Bereich von 0,65 bis 0,85 g/cm<sup>3</sup> liegt sowie auf beiden Seiten corona- oder flamm-behandelt ist.

5 Ferner wurden vorgeschlagen, solche opaken Folien in Verbindung mit spezielle Additivrezepturen und speziell gewählten Foliendicken einzusetzen, um deren Verwendbarkeit für den erfindungsgemäßen Zweck zu gewährleisten.

10 Die bekannten Folien sind erfahrungsgemäß geeignet, Hohlkörper mit flach-ovalem Querschnitt, insbesondere auf den flach gewölbten Flächen, zu etikettieren. Bei Hohlkörpern mit stärkeren Krümmungsradien, z.B. mit rund-ovalem Querschnitt oder bei Etikettierung der Schmalseiten flach-ovaler Hohlkörper treten Blasen auf, die das Erscheinungsbild erheblich stören. Diese Blasen sind in der Regel prall mit Luft gefüllt.

15 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, eine kostengünstige Etikettenfolie zur Verfügung zu stellen, welche für die In-Mould-Etikettierung im Blasform-Verfahren geeignet sein soll. Insbesondere soll die Folie als blasenfreies Etikett auf gewölbte Körper, auch mit starkem Krümmungsradius, aufzubringen sein und keine anderweitigen optischen Defekte aufweisen. Gleichzeitig dürfen wichtige  
20 andere Gebrauchseigenschaften der Folie wie Glanz, Bedruckbarkeit, Entstapelbarkeit nicht beeinträchtigt werden.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird gelöst durch die Verwendung einer mehrschichtigen Polypropylenfolie als In-Mould-Etikett im Blasform-Verfahren.  
25 Bei der erfindungsgemäßen Verwendung wird die Etikettenfolie in die Hohlform einer Blasformmaschine eingelegt. Dabei weist die Etikettenfolie eine dem zu formenden Behältnis zugewendete innere Deckschicht und eine mit der Hohlform in Kontakt befindliche äußere Deckschicht auf. Die innere Deckschicht hat eine Rauheit Rz von mind. 3,5 µm.

30

Es wurde gefunden, daß die rauhe Innenseite der Etikettenfolie deren Verwendbarkeit für den erfindungsgemäßen Zweck gewährleistet.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Folie, welche als Blow-Mould-Etikett verwendet wird, eine opake Folie. "Opake Folie" bedeutet im Sinne der vorliegenden Erfindung eine undurchsichtige Folie, deren Lichtdurchlässigkeit (ASTM-D 1003-77) höchstens 70 %, vorzugsweise höchstens 50 %, beträgt.

Die Basisschicht der Mehrschichtfolie enthält im allgemeinen ein Polyolefin, vorzugsweise ein Propylenpolymer und gegebenenfalls vakuoleninitierende Füllstoffe und weitere Additive in jeweils wirksamen Mengen. Im allgemeinen enthält die Basisschicht mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis <100 Gew.-%, insbesondere 70 bis <100 Gew.-%, des Polyolefins, jeweils bezogen auf das Gewicht der Schicht.

Als Polyolefine sind Propylenpolymere bevorzugt. Diese Propylenpolymeren enthalten 90 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 95 bis 100 Gew.-%, insbesondere 98 bis 100 Gew.-%, Propyleneinheiten und besitzen einen Schmelzpunkt von 120°C oder höher, vorzugsweise 150 bis 170°C, und im allgemeinen einen Schmelzflußindex von 0,5 bis 8 g/10 min, vorzugsweise 2 bis 5 g/10 min, bei 230°C und einer Kraft von 2,16 kg (DIN 53735). Isotaktisches Propylenhomopolymer mit einem ataktischen Anteil von 15 Gew.-% und weniger, Copolymere von Ethylen und Propylen mit einem Ethylengehalt von 5 Gew.-% oder weniger, Copolymere von Propylen mit C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Olefinen mit einem Olefingehalt von 5 Gew.-% oder weniger, Terpolymere von Propylen, Ethylen und Butylen mit einem Ethylengehalt von 10 Gew.-% oder weniger und mit einem Butylengehalt von 15 Gew.-% oder weniger stellen bevorzugte Propylenpolymere für die Kernschicht dar, wobei isotaktisches Propylenhomopolymer besonders bevorzugt ist. Die angegebenen Gewichtsprozent beziehen sich auf das jeweilige Polymere.

Des weiteren ist eine Mischung aus den genannten Propylenhomo- und/oder -copolymeren und/oder -terpolymeren und anderen Polyolefinen, insbesondere aus Monomeren mit 2 bis 6 C-Atomen, geeignet, wobei die Mischung mindestens 50 Gew.-%, insbesondere mindestens 75 Gew.-%, Propylenpolymerisat enthält.



Geeignete andere Polyolefine in der Polymermischung sind Polyethylene, insbesondere HDPE, LDPE, VLDPE und LLDPE, wobei der Anteil dieser Polyolefine jeweils 15 Gew.-%, bezogen auf die Polymermischung, nicht übersteigt.

5

In der opaken Ausführungsform enthält die opake Basisschicht der Folie Füllstoffe in einer Menge von maximal 40 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 2 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der opaken Schicht. Füllstoffe sind im Sinne der vorliegenden Erfindung Pigmente und/oder vakuoleninizierende Teilchen.

10

Pigmente sind im Sinne der vorliegenden Erfindung unverträgliche Teilchen, die im wesentlichen nicht zur Vakuolenbildung beim Verstrecken der Folie führen. Die färbende Wirkung der Pigmente wird durch die Teilchen selbst verursacht. Im allgemeinen liegt der mittlere Teilchendurchmesser der Pigmente im Bereich von 0,01 bis 1  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 0,01 bis 0,7  $\mu\text{m}$ , insbesondere 0,01 bis 0,4  $\mu\text{m}$ . Übliche Pigmente sind Materialien wie z.B. Aluminiumoxid, Aluminiumsulfat, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Silicate wie Aluminiumsilicat (Kaolinton) und Magnesiumsilicat (Talkum), Siliciumdioxid und Titandioxid, worunter Weißpigmente wie Calciumcarbonat, Siliciumdioxid, Titandioxid und Bariumsulfat bevorzugt eingesetzt werden.

20

Die Titandioxidteilchen bestehen im allgemeinen zu mindestens 95 Gew.-% aus Rutil und werden bevorzugt mit einem Überzug aus anorganischen Oxiden und/oder aus organische Verbindungen mit polaren und unpolaren Gruppen eingesetzt. Derartige Beschichtungen des  $\text{TiO}_2$  sind im Stand der Technik bekannt.

25

Im Sinne der vorliegenden Erfindung sind "vakuoleninizierende Füllstoffe" feste Teilchen, die mit der Polymermatrix unverträglich sind und beim Verstrecken der Folien zur Bildung von vakuolenartigen Hohlräumen führen, wobei Größe, Art und Anzahl der Vakuolen von der Größe der festen Teilchen und den Streckbedingungen wie Streckverhältnis und Strecktemperatur abhängig sind. Die Vakuolen reduzieren die Dichte und geben den Folien ein charakteristisches perlmuttartiges, opakes

30

Aussehen, welches durch Lichtstreuung an den Grenzflächen "Vakuole/Polymermatrix" entsteht. Im allgemeinen beträgt der mittlere Teilchendurchmesser der Teilchen 1 bis 6  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 1,5 bis 5  $\mu\text{m}$ . Der chemische  
5 Charakter der Teilchen spielt eine untergeordnete Rolle.

Übliche vakuoleninitiierende Füllstoffe sind anorganische und/oder organische, mit Polypropylen unverträgliche Materialien wie Aluminiumoxid, Aluminiumsulfat, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Silicate wie Aluminiumsilicat  
10 (Kaolinton) und Magnesiumsilicat (Talkum) und Siliciumdioxid, worunter Calciumcarbonat und Siliciumdioxid bevorzugt eingesetzt werden. Als organische Füllstoffe kommen die üblicherweise verwendeten, mit dem Polymeren der Basisschicht unverträglichen Polymeren in Frage, insbesondere solche wie HDPE, Copolymere von cyclischen Olefinen, Polyester, Polystyrole, Polyamide,  
15 halogenierte organische Polymere, wobei Polyester wie beispielsweise Polybutylenterephthalate und Cycloolefincopolymere bevorzugt sind. „Unverträgliche Materialien bzw. unverträgliche Polymere“ im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet, daß das Material bzw. das Polymere in der Folie als separates Teilchen bzw. als separate Phase vorliegt.

20

Die Basisschicht enthält gegebenenfalls Pigmente in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 8 Gew.-%, insbesondere 1 bis 5 Gew.-%. Vakuoleninizzierende Füllstoffe sind in einer Menge von 0,5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-% enthalten. Die  
25 Angaben beziehen sich auf das Gewicht der Basisschicht.

Die vakuoleninitierenden Füllstoffe reduzieren die Dichte der Folie. Es wurde gefunden, daß es in einer bevorzugten Ausführungsform besonders vorteilhaft ist, die Dichte der Folie in gewissen Grenzen zu halten, vorzugsweise in einem Bereich  
30 von 0,5 bis 0,85  $\text{g/cm}^3$ , insbesondere zwischen 0,65 und 0,85. Folien mit einer Dichte von kleiner 0,5 sind schwierig herzustellen und zeigen bei der Verwendung als Blasform-In-Mould-Etikett häufiger optische Störungen in Form der sogenannten

Orangenhaut. Dabei deformiert sich die Etikettenfolie oberflächlich unter Ausbildung millimetergroßer Bläschen. Liegt die Dichte über  $0,85 \text{ g/cm}^3$ , wird die Haftung zum Behältnis schlechter.

5

Die erfindungsgemäße Folie umfaßt neben der vorzugsweise opaken Basisschicht eine innere und eine äußere Deckschicht. Deckschichten sind im Sinne der vorliegenden Erfindung außenliegende Schichten, deren äußere Oberfläche die Folienoberfläche bildet. Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist die innere  
10 Oberfläche, bzw. die innere Deckschicht, diejenige Folienseite, welche dem Behältnis zugewandt ist und sich beim Blasformen mit dem Formkörper verbindet. Die äußere Oberfläche oder Deckschicht ist naturgemäß die gegenüberliegende Seite, welche beim Etikettierprozeß in Kontakt mit der Hohlform ist und beim etikettierten Behältnis die äußere Oberfläche bildet.

15

Die äußere Deckschicht der Mehrschichtfolie enthält im allgemeinen mindestens 70 Gew.-%, vorzugsweise 75 bis <100 Gew.-%, insbesondere 90 bis 98 Gew.-%, eines Propylenpolymeren und im allgemeinen Antiblockmittel und Stabilisatoren sowie gegebenenfalls weitere übliche Additive wie Gleitmittel, z.B. Fettsäureamide oder  
20 Siloxane in jeweils wirksamen Mengen. Bevorzugt sind Ausführungsformen der äußeren Deckschicht, die Fettsäureamide enthalten. Die vorstehenden Angaben in Gew.-% beziehen sich auf das Gewicht der Deckschicht.

Das Propylenpolymere der äußeren Deckschicht ist vorzugsweise ein Copolymer  
25 aus Propylen und Ethylen oder Propylen und Butylen oder Propylen und einem anderen Olefin mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen. Für die Zwecke der Erfindung sind auch Terpolymere von Ethylen und Propylen und Butylen oder Ethylen und Propylen und einem anderen Olefin mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen geeignet. Weiterhin können Mischungen oder Blends aus zwei oder mehreren der genannten  
30 Co- und Terpolymeren eingesetzt werden.



Für die äußere Deckschicht sind Ethylen-Propylen-Copolymere und Ethylen-Propylen-Butylen-Terpolymere bevorzugt, insbesondere statistische Ethylen-Propylen-Copolymere mit einem Ethylengehalt von 2 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 8 Gew.-%, oder statistische Ethylen-Propylen-Butylen-1-Terpolymere mit einem Ethylengehalt von 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 6 Gew.-%, und einem Butylen-1-Gehalt von 3 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 8 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Co- oder Terpolymeren.

Die vorstehend beschriebenen Co- und Terpolymeren weisen im allgemeinen einen Schmelzflußindex von 1,5 bis 30 g/10 min, vorzugsweise von 3 bis 15g/10 min, auf. Der Schmelzpunkt liegt im Bereich von 120 bis 140°C. Das vorstehend beschriebene Blend aus Co- und Terpolymeren hat einen Schmelzflußindex von 5 bis 9 g/10 min und einen Schmelzpunkt von 120 bis 150°C. Alle vorstehend angegebenen Schmelzflußindices werden bei 230°C und einer Kraft von 2,16kg (DIN 53735) gemessen.

Die innere Oberfläche der Mehrschichtfolie ist erfindungsgemäß rau. Der Rz-Wert (bei einem cut-off-Wert 0,25 mm) der Rauheit beträgt hierbei mindestens 3,5 µm, vorzugsweise mindestens 4,0 bis 10µm, insbesondere 4,5 bis 8µm. Es wurde gefunden, daß eine raue innere Oberfläche der Folie deren Verwendung als Blow-Mould Etikett sehr günstig beeinflusst. Entgegen den Erwartungen wird gleichzeitig die Haftung gegenüber dem Behältnis durch die raue Oberfläche nicht beeinträchtigt. Es wurde gefunden, daß insbesondere die Entstehung von Blasen, auch bei stärker gekrümmten Flächen, stark reduziert, teilweise sogar völlig vermieden wird.

Vermutlich trägt die Oberflächenrauheit dazu bei, daß Luftpolster, die sich beim Blasformen zwischen Behältnis und Etikett bilden, nicht eingeschlossen werden. Die raue Oberfläche bildet feine Kanäle, die ein Entweichen der Luft ermöglichen.

Grundsätzlich stehen dem Fachmann verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung eine raue Oberfläche zu erzeugen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde gefunden, daß es besonders vorteilhaft ist, diese Rauheit durch Abmischen von Polypropylen mit unverträglichen oder teilverträglichen Polymeren zu erzeugen. Dieses Verfahren ist technisch einfach realisierbar, da die Erzeugung rauher Oberflächen durch Mischen von unverträglichen Polymeren an sich im Stand der Technik bekannt ist. Es wurde gefunden, daß auf diese Weise hinreichende Rauheit gebildet wird, um eine „Entlüftung“ des aufgetragenen Etiketts zu ermöglichen, aber gleichzeitig wird die Haftung gegenüber dem Formkörper nicht beeinträchtigt. Auch andere wichtige Verarbeitungseigenschaften der Folie werden nicht nachteilig oder sogar begünstigt beeinflusst, z.B. ist die Folie besser zu entstapeln.

Die innere Deckschicht der Mehrschichtfolie besteht daher vorzugsweise aus einer Mischung oder einem Blend von zwei unverträglichen oder nur teilweise verträglichen Kunststoffen, die sich während der Herstellung der Folie voneinander in separaten Phasen scheiden. Eine geeignete Mischung kann z.B. im wesentlichen aus Polyethylenen PE und Polypropylenen PP bestehen. Dabei haben sich Mischungen, die im wesentlichen aus PE und Propylen-Co- oder -terpolymeren bestehen, als besonders geeignet erwiesen. Das Mischungsverhältnis wird dabei so gewählt, daß die innere Oberfläche der Mehrschichtfolie eine geeignete Rauheit aufweist. Mischungen aus PE und PP oder Propylen-co- und -terpolymeren sind dann für den Anwendungszweck geeignet, wenn das Mischungsverhältnis (Gewichtsverhältnis) zwischen PE : PP wie 1 : 12 bis 5 : 1, insbesondere zwischen 1 : 5 und 1 : 1,6 beträgt.

Das Polyethylen der oben beschriebenen Mischung kann ein hochdichtes oder ein niedrigdichtes Polyethylen sein, wobei letzteres sowohl nach dem Hoch- wie auch nach dem Niederdruck (oder Ziegler-Natta-)-Verfahren hergestellt sein kann. Der Schmelzflußindex, gemessen bei 190 °C/ 2,16 kg, kann dabei zwischen 0,1 und 30g/10min, vorzugsweise zwischen 0,1 und 10 g/10 min, insbesondere 0,5 bis 5g/10min betragen.

Das Propylenpolymere der Mischung für die inneren Deckschicht ist vorzugsweise ein Copolymer aus Propylen und Ethylen oder Propylen und Butylen oder Ethylen und Butylen oder Propylen und einem anderen Olefin mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen. Für die Zwecke der Erfindung sind auch Terpolymere von 5 Ethylen und Propylen und Butylen oder Ethylen und Propylen und einem anderen Olefin mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen geeignet. Weiterhin können Mischungen oder Blends aus zwei oder mehreren der genannten Co- und Terpolymeren eingesetzt werden.

10

Für die Mischung mit PE sind Ethylen-Propylen-Copolymere und Ethylen-Propylen-Butylen-Terpolymere bevorzugt, insbesondere statistische Ethylen-Propylen-Copolymere mit einem Ethylengehalt von 2 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 8 Gew.-%, oder statistische Ethylen-Propylen-Butylen-1-Terpolymere mit einem 15 Ethylengehalt von 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 6 Gew.-%, und einem Butylen-1-Gehalt von 3 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 8 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Co- oder Terpolymeren.

20

Die vorstehend beschriebenen Co- und Terpolymeren weisen im allgemeinen einen Schmelzflußindex von 1,5 bis 30 g/10 min, vorzugsweise von 3 bis 15 g/10 min, auf. Der Schmelzpunkt liegt im Bereich von 120 bis 140°C. Das vorstehend beschriebene Blend aus Co- und Terpolymeren hat einen Schmelzflußindex von 5 bis 9 g/10 min und einen Schmelzpunkt von 110 bis 150°C. Alle vorstehend angegebenen Schmelzflußindices werden bei 230°C und einer Kraft von 2,16 kg (DIN 53735) 25 gemessen.

30

Die innere Deckschicht enthält im allgemeinen mindestens 70 Gew.-%, vorzugsweise 75 bis <100 Gew.-%, insbesondere 90 bis 98 Gew.-% (bezogen auf das Gewicht der Deckschicht), der Mischung aus Propylenpolymeren und Polyethylen. Darüber hinaus können in der inneren Deckschicht Antiblockmittel sowie Stabilisatoren und gegebenenfalls weitere übliche Additive wie Gleitmittel, z.B. Fettsäureamide oder Siloxane in jeweils wirksamen Mengen enthalten sein.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es ebenfalls möglich durch andere Maßnahmen eine geeignete Oberflächenrauhigkeit der inneren Deckschicht zu erzeugen. Beispielsweise ist es möglich durch verfahrenstechnische Maßnahmen oder durch entsprechende  $\beta$ -Nukleierungsmittel in der inneren Deckschicht die Bildung von  $\beta$ -Sphäroliten beim Abkühlen der Vorfolie zu steigern, wodurch beim anschließenden Verstrecken kraterartige Verformungen auf der Oberfläche entstehen, welche ebenfalls die Entlüftung des Etiketts beim Etikettieren ermöglichen. Gleichfalls sind mechanische Verfahren wie z. B. Prägeverfahren grundsätzlich möglich, wenngleich auch nicht bevorzugt, da derartige nachgeschaltete Maßnahmen kostengünstig sind.

Hinsichtlich der enthaltenen Additive ist es bevorzugt, daß die Basisschicht tertiäres aliphatisches Amin in einer Menge von 0,02 bis 0,3 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 0,2 Gew.-%, und Fettsäureamide in einer Menge von 0,04 bis 0,4 Gew.-%, vorzugsweise 0,07 bis 0,25 Gew.-%, und Glycerinmonostearat in einer Menge von 0,05 bis 0,4 Gew.-%, vorzugsweise 0,10 bis 0,25 Gew.-%, enthält.

Tertiäre aliphatische Amine umfassen Verbindungen der allgemeinen Formel  $R_3N$ , worin R einen Fettsäurerest oder einen  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Alkylrest oder einen hydroxy-substituierten Alkylrest bedeutet, wobei die Reste R gleich oder verschieden sein können. Hydroxy-substituierte Alkylreste sind bevorzugt Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl- oder Hydroxybutylreste. Besonders bevorzugt sind N,N-bis(2-hydroxyethyl)-alkylamine. Technisch kommen häufig Gemische unterschiedlich substituierter tertiärer aliphatischer Amine zum Einsatz, die auch um Oxyalkylen-Gruppen verlängerte Hydroxyalkylketten enthalten können. Darüber hinaus können auch N,N-bis-Hydroxyalkyl-fettsäureester zum Einsatz kommen.

Als Carbonsäureamide sind Amide einer Carbonsäure mit 8 bis 24 C-Atomen oder Mischungen dieser Amide umfaßt. Insbesondere sind Erucasäureamid, Ölsäureamid, Stearinsäureamid und ähnliche bevorzugt.

Als Glycerinmonostearate kommen technisch gleichfalls Stoffgemische in Betracht, die neben dem Stearylrest auch weitere Fettsäurereste enthalten können und sich bzgl. des Substitutionsmusters am Glycerinrest unterscheiden. Besonders vorteilhaft  
5 sind Gemische mit einem hohen Anteil an alpha-Glycerinmonostearat.

Die üblichen Menge an Antiblockmittel in den Deckschichten liegen im Bereich von 0,05 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,15 bis 0,6 Gew.-%. Fettsäureamide können in der Deckschicht in einer Menge von 0,05 bis 0,3 Gew.-%. Darüber hinaus können  
10 die Deckschichten auch Siloxane in einer Menge von 0,05 bis 1,0, vorzugsweise von 0,1 bis 0,5 Gew.-% enthalten.

Geeignete Antiblockmittel sind anorganische Zusatzstoffe wie Siliciumdioxid, Calciumcarbonat, Magnesiumsilicat, Aluminiumsilicat, Calciumphosphat und  
15 dergleichen und/oder unverträgliche organische Polymerisate wie Polyamide, Polyester, Polycarbonate, und/oder vernetzte organische Polymerisate wie Polymethacrylate und Polysiloxane und dergleichen, bevorzugt werden Benzoguanaminformaldehyd-Polymere, Siliciumdioxid und Calciumcarbonat. Die mittlere Teilchengröße liegt zwischen 1 und 6  $\mu\text{m}$ , insbesondere 2 und 5  $\mu\text{m}$   
20

Die Gesamtdicke der Folie beträgt im allgemeinen mindestens 50 bis 150  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 60 bis 120 $\mu\text{m}$ , insbesondere 75 bis 100 $\mu\text{m}$ . Dünne Folien von unter 50 $\mu\text{m}$  zeigen trotz rauher innerer Oberfläche bei der Verwendung als Etikett leicht  
25 Blasen, die häufig prall gefüllt oder aufgeblasen erscheinen.

Die Dicke der äußeren Deckschicht liegt bevorzugt im Bereich von 0,3 bis 5  $\mu\text{m}$ , insbesondere 0,7 bis 2,5  $\mu\text{m}$ . Im Rahmen der vorliegenden Erfindung hat sich gezeigt, daß eine vergleichsweise dicke äußere Deckschicht vorteilhaft für die  
30 Folienoptik ist, was für die Qualität des Druckbildes auf der bedruckten äußeren Seite der Etikettenfolie von Vorteil ist. Dabei wurde gefunden, daß für opake Basisschichten mit einer Schichtdicke von bis zu 70  $\mu\text{m}$  die Deckschichtdicke vergleichsweise unkritisch ist. Es hat sich gezeigt, daß mit sehr dicken opaken



Basisschichten von über 80  $\mu\text{m}$  eine gleichmäßige Optik besonders schwierig zu erzielen ist. Dieses Problem konnte gelöst werden, indem die dicke opake Basisschicht mit besonders dicken Deckschichten von über 1,5  $\mu\text{m}$  versehen wird.

5

Die Schichtdicke der inneren Deckschicht liegt im allgemeinen in einem Bereich von 0,5 bis 5  $\mu\text{m}$ . Vorteile bzgl. der Haftung des Etiketts auf dem Hohlkörper ergeben sich, wenn die Schichtdicke der inneren Deckschicht im Bereich von 1 bis 4  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 2 bis 4  $\mu\text{m}$  liegt. Ferner ergab sich eine besonders gute Planlage bei  
10 der Verarbeitung der Folie (Drucken, Stapeln und Vereinzeln), wenn die Dicke der Deckschicht auf der inneren Seite gleich der oder um nicht mehr als 100 % höher war als die Deckschicht auf der inneren Seite.

Um den verschiedenen Anforderungen weitestgehend gerecht zu werden, ist eine  
15 Ausführungsform der Folie mit einer äußeren Deckschicht von 1,5 bis 2,5  $\mu\text{m}$  und einer inneren Deckschicht von 2,5 bis 4  $\mu\text{m}$  besonders vorteilhaft.

Die erfindungsgemäße Folie ist mindestens dreischichtig und umfaßt als wesentliche coextrudierten Schichten immer die Basisschicht sowie beidseitig mindestens je eine  
20 Deckschicht, wobei Ausführungsformen mit einer opaken Basisschicht bevorzugt sind. Gegebenenfalls sind auch vier- und fünfschichtige Ausführungsformen möglich, bei welchen die opake Schicht die Basisschicht der Folie bildet und ein- oder beidseitig auf den Oberflächen der Basisschicht eine Zwischenschicht aufgebracht ist.

25

Häufig anzutreffende Ausbildungsformen von BOPP-Folien werden auf einer Seite Corona- oder Flamm-behandelt, um aufzutragende Druckfarben, Metallschichten oder Adhäsive zu verankern, vorzugsweise auf der äußeren Deckschicht.

30 Die gegenüberliegende, innere Seite bleibt üblicherweise unbehandelt. Die erfindungsgemäße In-Mould-Etikettenfolie erwies sich beim Einlegen in die Blasformmaschine nach dem Cut & stack-Verfahren in einer Ausführungsform mit

beidseitiger Corona- oder Flamm-Vorbehandlung als besonders einfach und zuverlässig zu vereinzeln.

- 5 Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mehrschichtfolie nach dem an sich bekannten Coextrusionsverfahren.

10 Im Rahmen dieses Verfahrens wird so vorgegangen, daß die den einzelnen Schichten der Folie entsprechenden Schmelzen durch eine Flachdüse coextrudiert werden, die so erhaltene Folie zur Verfestigung auf einer oder mehreren Walze/n abgezogen wird, die Folie anschließend gegebenenfalls biaxial gestreckt (orientiert), die gegebenenfalls biaxial gestreckte Folie thermofixiert und an einer Seite, vorzugsweise an beiden Oberflächenschichten corona- oder flammbehandelt wird.

- 15 Die biaxiale Streckung (Orientierung) kann simultan oder aufeinanderfolgend durchgeführt werden, wobei die aufeinanderfolgende biaxiale Streckung, bei der zuerst längs (in Maschinenrichtung) und dann quer (senkrecht zur Maschinenrichtung) gestreckt wird, besonders günstig ist.

- 20 Zunächst wird wie beim Coextrusionsverfahren üblich das Polymere oder die Polymermischung der einzelnen Schichten in einem Extruder komprimiert und verflüssigt, wobei die gegebenenfalls zugesetzten Additive bereits im Polymer enthalten sein können. Die Schmelzen werden dann gleichzeitig durch eine Flachdüse (Breitschlitzdüse) gepreßt, und die ausgepreßte mehrschichtige Folie wird  
25 auf einer oder mehreren Abzugswalzen bei einer Temperatur von 10 bis 90 °C, bevorzugt 20 bis 60 °C abgezogen, wobei sie abkühlt und sich verfestigt.

Vorzugsweise wird die so erhaltene Folie dann in Längsrichtung bei einer Temperatur von weniger als 140°C, vorzugsweise im Bereich von 110 bis 125 °C in  
30 einem Verhältnis von 4:1 bis 7:1 und in Querrichtung bei einer Temperatur größer 140°C, vorzugsweise bei 145 bis 160°C um den Faktor 6:1 bis 11:1 gestreckt. Das Längsstrecken wird man zweckmäßigerweise mit Hilfe zweier entsprechend dem

angestrebten Streckverhältnis verschieden schnellaufender Walzen durchführen und das Querstrecken mit Hilfe eines entsprechenden Kluppenrahmens.

- 5 An die biaxiale Streckung der Folie schließt sich ihre Thermofixierung (Wärmebehandlung) an, wobei die Folie etwa 0,5 bis 10 s lang bei einer Temperatur von 110 bis 150°C gehalten wird. Anschließend wird die Folie in üblicher Weise mit einer Aufwickeleinrichtung aufgewickelt.
- 10 Vorzugsweise werden, wie oben erwähnt, nach der biaxialen Streckung üblicherweise eine, vorzugsweise beide Oberfläche/n der Folie nach einer der bekannten Methoden corona- und/oder flammbehandelt.

- Für die alternative Coronabehandlung wird die Folie zwischen zwei als Elektroden
- 15 dienenden Leiterelementen hindurchgeführt wird, wobei zwischen den Elektroden eine so hohe Spannung, meist Wechselspannung (etwa 10 000 V und 10 000 Hz), angelegt ist, daß Sprüh- oder Coronaentladungen stattfinden können. Durch die Sprüh- oder Coronaentladung wird die Luft oberhalb der Folienoberfläche ionisiert und reagiert mit den Molekülen der Folienoberfläche, so daß polare Einlagerungen in
- 20 der im wesentlichen unpolaren Polymermatrix entstehen. Die Behandlungsintensitäten liegen im üblichen Rahmen, wobei 38 bis 45 mN/m bevorzugt sind.

Die Erfindung wird nunmehr durch die nachfolgenden Beispiele erläutert.

25

#### Beispiel 1

- Nach dem Coextrusionsverfahren wurde aus einer Breitschlitzdüse bei einer Extrusionstemperatur von 260 °C als Summe eine Dreischichtfolie mit einem Schichtaufbau ABC extrudiert, d. h. auf die Basisschicht B war auf der zur
- 30 Bedruckung vorgesehenen, als „äußere“ bezeichneten Seite eine Deckschicht A, auf der gegenüberliegenden „inneren“ Seite eine Deckschicht C aufgebracht. Die Deckschichten A und C wurden coronabehandelt.

Die wesentlichen Komponenten der Basisschicht B waren:

- 5 88,65 Gew.-% Propylenhomopolymerisat (PP) mit einem n-heptanlöslichen Anteil von 4,5 Gew.-% (bezogen auf 100 % PP) und einem Schmelzpunkt von 165 °C; und einem Schmelzflußindex von 3,2 g/10 min bei 230 °C und 2,16 kg Belastung (DIN 53 735);
- 6,00 Gew.-% TiO<sub>2</sub> über Masterbatch ® P 8555 LM, Lieferant Firma Schulman GmbH, Hüttenstraße 211, D-54578 Kerpen;
- 0,10 Gew.-% N,N-bis(2-hydroxyethyl)-(C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>)-alkylamin (®Armostat 300)
- 10 0,25 Gew.-% Erucasäureamid
- 5,00 Gew.-% Calciumcarbonat mit einer mittleren Teilchengröße von 3 µm.

- Die Deckschicht A bestand aus einem statistischen Ethylen-Propylen-Copolymeren der Fa.Solvay (Eltex PKS 409), mit einem Ethylengehalt von 4,5 Gew.-%. Der
- 15 Schmelzpunkt des Ethylen-Propylen-Copolymeren lag bei 134 °C, wobei der Schmelzflußindex (230°C/2,16 kg) 7,0 g/10 min betrug.

Die Deckschicht C bestand aus einer Mischung aus

- 20 74,8 Gew.-% eines statistischen Ethylen-Propylen-Copolymeren der Fa.Solvay (Eltex PKS 409), mit einem Ethylengehalt von 4,5 Gew.-%, und einem Schmelzpunkt von 134°C und einem Schmelzflußindex von 7,0 g/10 min bei 230° C und 2,16 kg
- 25 25 Gew.-% eines HDPE in Blasfolienqualität mit einer Dichte von 0,934 und einem MFI von 0,15g/10min bei 190°C und 2,16 kg und
- 0,1 Gew.-% Antiblockmittel (®Syloblock 45) sowie
- 0,1 Gew.-% Erucasäureamid.

30

Alle Schichten enthielten zur Stabilisierung 0,12 Gew.-% Pentaerythrityl-Tetrakis-4-(3,5-ditertiärbutyl-4-hydroxyphenyl)-propionat (®Irganox 1010) sowie als

Neutralisationsmittel 0,06 Gew.-% Calciumstearat.

Die extrudierte Dreischichtfolie wurde über die entsprechenden Verfahrensschritte  
5 nach der Coextrusion über eine erste Abzugswalze und ein weiteres Walzentrio  
abgezogen und abgekühlt, anschließend längsgestreckt, quergestreckt, fixiert und  
coronabehandelt, wobei im einzelnen die folgenden Bedingungen gewählt wurden:

Extrusion:	Extrusionstemperatur 260 °C
Längsstreckung:	Streckwalze T = 122 °C
10 Längsstreckung um den	Faktor 4,9
Querstreckung:	Aufheizfelder T = 170 °C
Streckfelder	T = 159 °C
Querstreckung um den	Faktor 9,5
Fixierung:	Temperatur T = 115 °C
15 Coronabehandlung:	Spannung: 10 000 V
	Frequenz: 10 000 Hz

Die so hergestellte Mehrschichtfolie wies direkt nach der Herstellung eine  
Oberflächenspannung von 40 bis 41 mN/m auf der äußeren Seite, eine solche von  
20 39 bis 40 mN/m auf der inneren Seite auf. Die Folie war ca. 90 µm dick, wobei die  
Dicke der Deckschicht A etwa 2 µm, diejenige der Deckschicht C 4 µm betrug. Die  
Folie wies eine Dichte von 0,72 g/cm<sup>3</sup> auf.

Die Folie wurde bedruckt und auf die Etikettenform zugeschnitten und gestapelt. Die  
25 Etikettenstapel wurden wie üblich an der Blasformmaschine bereitgestellt. Eine  
Blasformmaschine mit automatischer Etikettenzuführung wurde mit einem Werkzeug  
„A“ für eine bauchige Flasche mit senkrecht nach obenweisendem Ausguß bestückt.  
Die Geometrie der Flaschenform A wurde so gewählt, daß ein horizontaler Schnitt in  
halber Höhe der zu etikettierenden Fläche ein Verhältnis von Länge zu Breite von  
30 131 zu 91 mm aufwies. Die Blasformmaschine wurde mit HD-PE Blasformware  
beschickt und unter den für HD-PE üblichen Verarbeitungsbedingungen gefahren.



Die Ergebnisse des Versuchs sind in der untenstehenden Tabelle beschrieben.

5 Beispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei die Basisschicht als Gleit- und Antistatik-Mittel

0,15 Gew.-% Glycerin-monostearat

0,05 Gew.-% N,N-bis(2-hydroxyethyl)-(C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>)-alkylamin (®Armostat 300)

0,05 Gew.-% Erucasäureamid

10

enthielt. In der Deckschicht C wurde außerdem das oben beschriebene PE und das oben beschriebene PP im Verhältnis 40 : 60 eingesetzt. Die Verfahrensparameter (Extruderdrehzahl) wurden so eingestellt, daß, abweichend von Beispiel 1, die Gesamt-Dicke der Folie 60 µm, die Dicke der Deckschicht auf der inneren Seite 3 µm betrug.

15

Beispiel 3

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei die Dicke der Folie 70 µm, ihre Dichte 0,8 g/cm<sup>3</sup>, die Dicke der Deckschicht A auf der äußeren Seite 1,5 µm, die Dicke der Deckschicht C auf der inneren Seite 3 µm betrug sowie PE und PP im Verhältnis 25:75 enthielt.

20

Beispiel 4

Beispiel 1 wurde wiederholt., wobei die Mischung der inneren Deckschicht C statt HDPE 25 Gew.-% eines LDPE' s (Borealis LE 0609) mit einer Dichte von 0,923 und mit einem Schmelzflußindex von 0,85g/10min bei 190°C und 2,16 kg enthielt.

25

Vergleichsbeispiel 1

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei die Dicke der Folie 90 µm betrug. Beide Deckschichten hatten die gleiche Zusammensetzung wie die äußere Deckschicht A in Beispiel 1, d. h. bestanden im wesentlichen aus statistischem Ethylen-Propylen-Copolymeren.

30

#### Vergleichsbeispiel 2

Vergleichsbeispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurde die Blasformmaschine mit einem Werkzeug „B“ für eine bauchige Flasche bestückt, welches gleichfalls einen senkrecht nach oben weisenden Ausguß aufweist. Die Geometrie der Flaschenform „B“ wurde jedoch so gewählt, daß ein horizontaler Schnitt in halber Höhe der zu etikettierenden Fläche ein Verhältnis von Länge zu Breite von 135 zu 82 mm aufwies, dessen Langseite näherungsweise einen Kreis mit einem Radius 285 mm entspricht.

#### Vergleichsbeispiel 3

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei die Dicke der Folie 40  $\mu\text{m}$ ; die Dicke der Deckschicht auf der inneren Seite 3  $\mu\text{m}$  betrug.

#### Vergleichsbeispiel 4

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei die Dicke beider Deckschichten 0,7  $\mu\text{m}$  betrug.

#### Vergleichsbeispiel 5

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei die Dichte der Folie 0,52  $\text{g/cm}^3$  betrug.

#### Beispiel 5

Vergleichsbeispiel 3 wurde wiederholt, wobei die Dichte der Folie 0,65  $\text{g/cm}^3$  betrug.

#### Vergleichsbeispiel 6

Beispiel 3 wurde wiederholt, wobei die Dichte der Folie 0,86  $\text{g/cm}^3$ , die Dicke der inneren Deckschicht 2  $\mu\text{m}$  betrug.

#### Vergleichsbeispiel 7

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei nur die Außenseite der Folie Corona-behandelt wurde.

### Vergleichsbeispiel 8

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei die Dicke der äußeren Deckschicht 1 µm betrug.

- 5 Zur Charakterisierung der Rohstoffe und der Folien wurden die folgenden Meßmethoden benutzt:

#### Schmelzflußindex

10 Der Schmelzflußindex der Propylenpolymeren wurde nach DIN 53 735 bei 2,16 kg Belastung und 230 °C gemessen und bei 190°C und 2,16 kg für Polyethylene.

#### Schmelzpunkte

DSC-Messung, Maxima der Schmelzkurve, Aufheizgeschwindigkeit 20 K/min.

15

#### Rauheitsmessung

Als Maß für die Rauheit der Innenseiten der Folien wurden die Rauheitswerte Rz der Folien wurden in Anlehnung an DIN 4768 Teil 1 und DIN 4777 sowie DIN 4772 und 4774 mittels eines Perthometer Typ S8P der Firma Feinprüf Perthen GmbH, 20 Göttingen, nach dem Tastschnitt-Verfahren gemessen. Der Meßkopf, ein Einkufentastsystem gemäß DIN 4772, war mit einer Tastspitze mit dem Radius 5 µm und einem Flankenwinkel von 90 ° bei einer Auflagekraft von 0,8 bis 1,12 mN sowie einer Gleitkufe mit Radius 25 mm in Gleitrichtung ausgestattet. Der vertikale Meßbereich wurde auf 62,5 µm, die Taststrecke auf 5,6 mm und der Cut-off des RC- 25 Filters gemäß DIN 4768/1 auf 0,25 mm eingestellt.

#### Dichte

Die Dichte wird nach DIN 53 479, Verfahren A, bestimmt.

- 30 Bewertung der Handling-Eigenschaften:

Rollneigung: Ein Folienblatt vom Format DIN A4 wird jeweils mit der Unter- und der Oberseite auf eine flache Unterlage gelegt. Nach Abklingen eventueller statischer

Aufladung wird bewertet und ggf. gemessen, ob und inwieweit die Ränder der Folie sich von der Unterlage abheben. Bei einer Randhöhe von weniger als 1 mm gilt die Rollneigung als gut, bei bis zu 2 mm als mäßig.

5

Vereinzelbarkeit: Bewertet wird die Häufigkeit, mit der ein Handhabungsautomat bei der Beschickung einer Bogen-Off-set-Druckmaschine bzw. der Blasformmaschine mehr als ein Folienblatt vom Stapel entnimmt. Bei einer Fehlentnahmerate von unter 1 : 10000 gilt die Entstapelbarkeit als gut, bei über 1 : 5000 als schlecht.

10

Formbeschickung: Bewertet wird die Fehlerrate bei der Einlegung des Etiketts in die Blasform. Häufige Fehler sind Knickbildung, eingeschlagene Kanten und, bei elektrostatischer Fixierung, Fehlpositionierung durch Verschiebung in der Form. Bei einer Fehlerrate von unter 1 : 10000 gilt die Beschickungsfähigkeit als gut, bei über 1 : 5000 als schlecht.

15

#### Haftung

Bewertet wird, (A) ob sich der Rand des Etiketts ohne Verwendung von Werkzeug abheben läßt, (B) ob sich eine Folie, die am Rand vom Untergrund gelöst wurde, zerstörungsfrei abziehen läßt und (C) ob sich das Etikett nach Biegebeanspruchung mit einem Biegeradius von kleiner 3 cm von der Unterlage ablöst. Als schlecht gilt, wenn (A) der Rand sich stellenweise an mehr als 1 von 100 Hohlkörpern spontan löst, wenn (B) sich von mehr als 1 von 100 Hohlkörpern das am Rand gelöste Etikett unzerstört abziehen läßt oder wenn (C) sich das Etikett nach Biegebeanspruchung mit einem Biegeradius von kleiner 3 cm von der Unterlage ablöst.

25

Aussehen der etikettierten Flasche: Bewertet wird die Zahl und Größe von blasenförmigen Abhebungen, zudem werden die Blasen klassifiziert nach ihrer Art und Größe. Das Aussehen einer etikettierten Flasche wird als gut eingestuft, wenn weniger als 30 Bläschen des Orangenhauttyps auf dem Etikett zu sehen sind, als mäßig, wenn mehr als 200 Bläschen zu sehen sind.

30

Große Blasen: Das Aussehen einer etikettierten Flasche wird als gut eingestuft, wenn nicht mehr als 3 Blasen von nicht mehr als 3 mm Durchmesser und nicht mehr

als 0,5 mm Höhe zu sehen sind. Das Aussehen gilt als schlecht, wenn mehr als 15 kleinere Blasen von nicht mehr als 3 mm Durchmesser und nicht mehr als 0,5 mm Höhe bzw. eine Blase von mehr als 10 mm Durchmesser oder 1 mm Höhe zu sehen  
5 sind. Maßgebend sind die schlechtesten Flaschen.

In der nachstehenden Tabelle sind die Eigenschaften der In-Mould-etikettierten blasgeformten Flaschen der Beispiele und Vergleichsbeispiele zusammengefaßt.



	Rauhheit	Handling	Haftung	Aussehen
	Rz			
	nm			
Beispiel 1	5,8	gut	gut	Gut
Beispiel 2	4,7	gut	gut	Gut
Beispiel 3	4,6	gut	gut	Gut
Beispiel 4	5,5	gut	gut	Gut
Vergleichs beispiel 1	3,2	gut	in den anliegenden Partien gut	große pralle Blasen
Vergleichs beispiel 2	3,0	gut	gut	an einzelnen Flaschen eine Vielzahl kleiner Blasen
Vergleichs beispiel 3	5,3	Vereinzelung Folie knickt leicht	gut; in den anliegenden Partien gut	einzelne pralle Blasen

Vergleichs beispiel 4	3,1	gut	schlecht (löst sich am Rand, Biegetest schlecht)	große pralle Glanz mangelhaft	Blasen;
Vergleichs beispiel 5	5,5	Vereinzelung gut; Folie knickt leicht	gut	schlecht (Orangenhaut)	
Beispiel 5	5,4	noch gut	gut	noch gut	
Vergleichs beispiel 6	3,5	sehr gut	schlecht (löst sich am Rand, kann weitgehend unzerstört abgezogen werden)	schlecht Aussehen nach spontaner Ablösung Hohlkörper)	(welliges vom
Vergleichs beispiel 7	4,0	mäßig (Vereinzelung fehlerhaft)	gut	gut	
Vergleichs beispiel 8		schlecht (Rollneigung beim Drucken)	gut	gut	

## Patentansprüche

- 5 1. Verwendung einer mehrschichtigen Polypropylenfolie als In-Mould-Etikett im Blasform-Verfahren, bei der die Etikettenfolie in die Hohlform einer Blasformmaschine eingelegt wird und dabei eine dem zu formenden Behältnis zugewendet innere Deckschicht aufweist und eine mit der Hohlform in Kontakt befindlichen äußeren Deckschicht aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß die innere  
10 Deckschicht eine Rauheit Rz von mind. 3,5 µm aufweist.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die innere Deckschicht eine Mischung aus mindestens zwei nicht miteinander verträglichen  
15 Polymeren enthält.
3. Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung aus einem Polyethylen und Polypropylen oder Polypropylenmischpolymerisat vorzugsweise Propylencopolymer besteht  
20
4. Verwendung nach Anspruch 2 und/oder 3 dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung PE und PP in einem Verhältnis 5 bis 50 Gew.-% (Gewichtsverhältnis) von PE:PP = 1:12 bis 5:1 enthält.
- 25 5. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Basisschicht eine opake Schicht ist und vakuoleninitiierende Füllstoffe enthält und die Dichte der Folie 0,65 bis 0,85 g/cm<sup>3</sup> beträgt.
- 30 6. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der Folie mindestens 50 µm, vorzugsweise 75 und 120 µm, beträgt.

7. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der inneren Deckschicht zwischen 0,5 und 5 µm beträgt.

5

8. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der äußeren Deckschicht zwischen 0,3 und 5 µm beträgt.

10 9. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie in ihrer Basisschicht ethoxylierte Fettsäureamid enthält.

15

\*\*\*\*\*

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/09826

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B29C49/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B29C B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 97 30903 A (AVERY DENNISON CORP) 28 August 1997 (1997-08-28) page 14, line 5 -page 17, line 34; claims 14-18 ---	1-3,5-8
Y	US 5 405 667 A (HEIDER JAMES E) 11 April 1995 (1995-04-11) column 3, line 26 - line 30; claims 1,4 ---	1-3,5-8
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 233 (E-1209), 28 May 1992 (1992-05-28) & JP 04 047614 A (SHIN ETSU CHEM CO LTD), 17 February 1992 (1992-02-17) abstract --- -/--	1-3,5-8



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 March 2001

Date of mailing of the international search report

21/03/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Nieuwenhuize, O



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/09826

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 593 080 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO ; WADA CHEMICAL INDUSTRY CO LTD (JP)) 20 April 1994 (1994-04-20) claims 1,2,9,10 ---	1-3,5-8
Y	DE 42 03 338 A (IWA F RIEHLE GMBH & CO) 12 August 1993 (1993-08-12) column 2, line 36 ---	1-3,5-8
A	EP 0 787 581 A (OJI YUKA SYNT PAPER CO LTD) 6 August 1997 (1997-08-06) figure 1 ---	1-9
A	EP 0 436 044 A (OJI YUKA GOSEISHI KK) 10 July 1991 (1991-07-10) figure 3 ---	1
A	EP 0 559 484 A (COURTAULDS FILMS HOLDINGS) 8 September 1993 (1993-09-08) column 1, paragraph 3 ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 209 (C-1190), 13 April 1994 (1994-04-13) & JP 06 009804 A (OKAMOTO IND INC), 18 January 1994 (1994-01-18) abstract ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 049 (M-0927), 29 January 1990 (1990-01-29) & JP 01 278345 A (TORAY IND INC), 8 November 1989 (1989-11-08) abstract ---	2,3,7,8
A	US 5 242 650 A (RACKOVAN MITCHELL J ET AL) 7 September 1993 (1993-09-07) claim 1 ---	1
P,A	WO 99 55518 A (APPLIED EXTRUSION TECHNOLOGIES) 4 November 1999 (1999-11-04) page 7, paragraph 1 -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/09826

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9730903 A	28-08-1997	US 6150013 A AU 720059 B AU 1834597 A BR 9707692 A CA 2247511 A EP 0889831 A JP 2000506988 T	21-11-2000 25-05-2000 10-09-1997 27-07-1999 28-08-1997 13-01-1999 06-06-2000
US 5405667 A	11-04-1995	US 5079057 A US 4904324 A AU 580223 B AU 7997887 A CA 1309955 A CA 1335881 A DE 3751288 D DE 3751288 T DE 3752076 D DE 3752076 T EP 0273623 A EP 0626667 A JP 1878299 C JP 6002505 B JP 63178945 A MX 169960 B ZA 8708091 A	07-01-1992 27-02-1990 05-01-1989 30-06-1988 10-11-1992 13-06-1995 14-06-1995 14-09-1995 10-07-1997 18-09-1997 06-07-1988 30-11-1994 07-10-1994 12-01-1994 23-07-1988 03-08-1993 27-04-1988
JP 04047614 A	17-02-1992	NONE	
EP 0593080 A	20-04-1994	JP 6126915 A DE 69317848 D DE 69317848 T	10-05-1994 14-05-1998 17-09-1998
DE 4203338 A	12-08-1993	NONE	
EP 0787581 A	06-08-1997	JP 9207166 A AU 717211 B AU 6442996 A US 5811163 A	12-08-1997 23-03-2000 07-08-1997 22-09-1998
EP 0436044 A	10-07-1991	US 4986866 A	22-01-1991
EP 0559484 A	08-09-1993	GB 2266491 A AU 3399093 A DE 69322670 D DE 69322670 T ES 2130221 T	03-11-1993 09-09-1993 04-02-1999 09-09-1999 01-07-1999
JP 06009804 A	18-01-1994	NONE	
JP 01278345 A	08-11-1989	JP 1736040 C JP 4022431 B	26-02-1993 17-04-1992
US 5242650 A	07-09-1993	AU 664860 B AU 2576092 A CA 2117057 A EP 0605512 A JP 7500782 T KR 251400 B	07-12-1995 05-04-1993 18-03-1993 13-07-1994 26-01-1995 15-04-2000

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. .onal Application No  
PCT/EP 00/09826

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5242650	A	MX 9205142 A	29-07-1994
		WO 9304842 A	18-03-1993
		US 5733615 A	31-03-1998
		US 6004682 A	21-12-1999
		US 5435963 A	25-07-1995
<hr/>			
WO 9955518	A	04-11-1999	AU 3366699 A
			16-11-1999
<hr/>			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/09826

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B29C49/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B29C B32B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 97 30903 A (AVERY DENNISON CORP) 28. August 1997 (1997-08-28) Seite 14, Zeile 5 - Seite 17, Zeile 34; Ansprüche 14-18	1-3, 5-8
Y	US 5 405 667 A (HEIDER JAMES E) 11. April 1995 (1995-04-11) Spalte 3, Zeile 26 - Zeile 30; Ansprüche 1, 4	1-3, 5-8
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 233 (E-1209), 28. Mai 1992 (1992-05-28) & JP 04 047614 A (SHIN ETSU CHEM CO LTD), 17. Februar 1992 (1992-02-17) Zusammenfassung	1-3, 5-8

-/--



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. März 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

21/03/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Nieuwenhuize, O

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 593 080 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO ; WADA CHEMICAL INDUSTRY CO LTD (JP)) 20. April 1994 (1994-04-20) Ansprüche 1,2,9,10 ---	1-3,5-8
Y	DE 42 03 338 A (IWA F RIEHLE GMBH & CO) 12. August 1993 (1993-08-12) Spalte 2, Zeile 36 ---	1-3,5-8
A	EP 0 787 581 A (OJI YUKA SYNT PAPER CO LTD) 6. August 1997 (1997-08-06) Abbildung 1 ---	1-9
A	EP 0 436 044 A (OJI YUKA GOSEISHI KK) 10. Juli 1991 (1991-07-10) Abbildung 3 ---	1
A	EP 0 559 484 A (COURTAULDS FILMS HOLDINGS) 8. September 1993 (1993-09-08) Spalte 1, Absatz 3 ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 209 (C-1190), 13. April 1994 (1994-04-13) & JP 06 009804 A (OKAMOTO IND INC), 18. Januar 1994 (1994-01-18) Zusammenfassung ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 049 (M-0927), 29. Januar 1990 (1990-01-29) & JP 01 278345 A (TORAY IND INC), 8. November 1989 (1989-11-08) Zusammenfassung ---	2,3,7,8
A	US 5 242 650 A (RACKOVAN MITCHELL J ET AL) 7. September 1993 (1993-09-07) Anspruch 1 ---	1
P,A	WO 99 55518 A (APPLIED EXTRUSION TECHNOLOGIES) 4. November 1999 (1999-11-04) Seite 7, Absatz 1 -----	1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/09826

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9730903 A	28-08-1997	US 6150013 A AU 720059 B AU 1834597 A BR 9707692 A CA 2247511 A EP 0889831 A JP 2000506988 T	21-11-2000 25-05-2000 10-09-1997 27-07-1999 28-08-1997 13-01-1999 06-06-2000
US 5405667 A	11-04-1995	US 5079057 A US 4904324 A AU 580223 B AU 7997887 A CA 1309955 A CA 1335881 A DE 3751288 D DE 3751288 T DE 3752076 D DE 3752076 T EP 0273623 A EP 0626667 A JP 1878299 C JP 6002505 B JP 63178945 A MX 169960 B ZA 8708091 A	07-01-1992 27-02-1990 05-01-1989 30-06-1988 10-11-1992 13-06-1995 14-06-1995 14-09-1995 10-07-1997 18-09-1997 06-07-1988 30-11-1994 07-10-1994 12-01-1994 23-07-1988 03-08-1993 27-04-1988
JP 04047614 A	17-02-1992	KEINE	
EP 0593080 A	20-04-1994	JP 6126915 A DE 69317848 D DE 69317848 T	10-05-1994 14-05-1998 17-09-1998
DE 4203338 A	12-08-1993	KEINE	
EP 0787581 A	06-08-1997	JP 9207166 A AU 717211 B AU 6442996 A US 5811163 A	12-08-1997 23-03-2000 07-08-1997 22-09-1998
EP 0436044 A	10-07-1991	US 4986866 A	22-01-1991
EP 0559484 A	08-09-1993	GB 2266491 A AU 3399093 A DE 69322670 D DE 69322670 T ES 2130221 T	03-11-1993 09-09-1993 04-02-1999 09-09-1999 01-07-1999
JP 06009804 A	18-01-1994	KEINE	
JP 01278345 A	08-11-1989	JP 1736040 C JP 4022431 B	26-02-1993 17-04-1992
US 5242650 A	07-09-1993	AU 664860 B AU 2576092 A CA 2117057 A EP 0605512 A JP 7500782 T KR 251400 B	07-12-1995 05-04-1993 18-03-1993 13-07-1994 26-01-1995 15-04-2000



INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/09826

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5242650 A		MX 9205142 A	29-07-1994
		WO 9304842 A	18-03-1993
		US 5733615 A	31-03-1998
		US 6004682 A	21-12-1999
		US 5435963 A	25-07-1995
WO 9955518 A	04-11-1999	AU 3366699 A	16-11-1999